

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-262802

(43)公開日 平成5年(1993)10月12日

(51)Int.Cl.<sup>5</sup>

C 0 8 B 37/14

識別記号

庁内整理番号

7433-4C

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全 10 頁)

(21)出願番号	特願平4-64644	(71)出願人	000236768 不二製油株式会社 大阪府大阪市中央区西心斎橋2丁目1番5号
(22)出願日	平成4年(1992)3月23日	(72)発明者	前田 裕一 茨城県北相馬郡守谷町松前台4-2-3
		(72)発明者	古田 均 茨城県北相馬郡守谷町松前台4-2-3
		(72)発明者	吉田 隆治 茨城県北相馬郡守谷町松前台4-2-3
		(72)発明者	▲高▼橋 太郎 茨城県北相馬郡守谷町松前台4-2-3
		(74)代理人	弁理士 青木 朗 (外3名) 最終頁に続く

(54)【発明の名称】 水溶性多糖類及びその製造方法

(57)【要約】

【目的】 従来みられなかった、比較的低粘性で、かつ酸性下で蛋白粒子を分散安定化するに優れた機能を有する多糖類を提供する。

【構成】 植物由来の水溶性ヘミセルロースを脱メトキシル化することより得られる、構成糖がラムノース、フコース、アラビノース、キシロース、ガラクトース、グルコース及びウロン酸を含み、かつウロン酸のエステル化度が50%以下である水溶性多糖類。

【効果】 酸性乳飲料等の安定剤として有効な、比較的低粘性で、かつ酸性下で蛋白粒子を分散安定化するに優れた機能を有する多糖類が得られる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 構成糖がラムノース、フコース、アラビノース、キシロース、ガラクトース、グルコース及びウロン酸を含み、かつウロン酸のエステル化度が50%以下である水溶性多糖類。

【請求項2】 植物由来の水溶性ヘミセルロースを脱メチル化することを特徴とする、請求項1記載の水溶性多糖類の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、水溶性多糖類、特に酸性下での蛋白粒子の安定化機能に優れた水溶性多糖類、及びその製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】多糖類は広く知られており、なかでも水溶性の多糖類は通常千〜数千万程度の広い分子量領域に渡っているが、低分子すぎると酸性下での蛋白粒子を安定化する機能が失われ、一方高分子すぎると粘度が高すぎてよい食感が得られない。また高濃度溶液が得られ難い欠点を有する。

【0003】現在食品用安定剤としてペクチン、グアーガム、アラビアガム、キサンタンガムなどが知られているが、ペクチンは果物、グアーガムはアカシア類の種子の細胞壁成分より抽出され、アラビアガムは樹液を精製し、キサンタンガムは醗酵により調製されている。しかし、大豆等の穀物の外皮あるいは細胞壁より調製されている例はない。

【0004】一方、大豆の外皮あるいは細胞壁由来の多糖類、そのアルカリ分解物及び酵素分解物が知られている。例えば、特開平3-236759号では、水不溶性繊維を酸性条件下で加熱抽出することにより水溶性の多糖類を得ているが、この多糖類は蛋白粒子の分散安定性に劣る。

【0005】また、ペクチンは、ヨーグルトもしくは飲むヨーグルト等の乳蛋白質を含む食品もしくは飲料に使用されており、酸性域における乳蛋白質の分散安定剤として使用されているが、その水溶液の粘度のため糊感があり、喉越しの良さが無い。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、公知の多糖類を研究した結果、比較的粘性で、かつ酸性下で蛋白粒子を分散安定化するに優れた機能を有する多糖類がきわめて少なく、またペクチン等の現在知られている蛋白の分散安定効果を有する多糖類は、上記のように高粘度であり、糊感を有する等の問題があることに着目し、従来みられなかった、比較的粘性で、かつ酸性下で蛋白粒子を分散安定化するのに優れた機能を有する多糖類を提供することを目的とする。

## 【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者は、比較的粘性

性で、かつ酸性下で蛋白粒子を分散安定化するに優れた機能を有する多糖類を得るために鋭意研究を重ねた結果、水溶性ヘミセルロースを脱メチル化することにより得られる水溶性多糖類が、その目的に適合しうることを見だし、この知見に基づいて本発明をなすに至った。

【0008】すなわち、本発明は、構成糖がラムノース、フコース、アラビノース、キシロース、ガラクトース、グルコース及びウロン酸を含み、かつウロン酸のエステル化度が50%以下である水溶性多糖類、及び植物由来の水溶性ヘミセルロースを脱メチル化することを特徴とするその製造方法である。

【0009】本発明に使用する原料としては広く植物全体に及ぶが、果実から抽出されるペクチン質とは異なり、ガラクトクロン酸含量の低いヘミセルロースを抽出する原料として、大豆等の豆類などの穀物由来の外皮もしくは細胞壁成分が安定供給の面から好ましい。また、安定性に寄与する官能基であるカルボキシル基を有する糖であるウロン酸を含むヘミセルロース源としては大豆等の豆類がより好ましい。さらに、豆類の中でも、大豆が原料としてさらに好ましい。なぜなら、大豆は豆腐や分離大豆蛋白質の原料であり、これらの製造時に副産物として生ずるオカラは脱蛋白質又は有機溶媒による脱脂及び水による脱蛋白質が行われており、水溶性ヘミセルロース源である外皮及び細胞壁成分がある程度精製されているからである。

【0010】本発明の水溶性多糖類の製造方法を以下に示す。この方法において重要な点は、水溶性ヘミセルロースの構成糖であるウロン酸のメチル化されたカルボキシル基を脱メチル化することである。脱メチル化法として、酸、アルカリ、もしくは酵素を使用してもよいが、簡便性やコストの点から酸もしくはアルカリを用いることが好ましい。効率の点でアルカリを用いることが最も好ましい。この脱メチル化は水溶性ヘミセルロースの抽出中に行ってもよいが、抽出前後に行う方が好ましい。

【0011】脱メチル化を水溶性ヘミセルロースの抽出前に行う場合、まず原料を脱メチル化する。すなわち、まず原料を攪拌できるように、原料に加水する。この加水量は、原料に含まれる水分により異なるが、一般に2〜8倍量の加水が適当である。この懸濁液のpHをアルカリにより9〜14、好ましくは11〜13に調整する。使用するアルカリは、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化カルシウム、及びアンモニア水を含む。低いpHよりは高いpHでこの処理を行った方が安定効果は高いが、pHが高いほど着色がひどくなる。pH調整後、この懸濁液を常温以上、好ましくは50℃以上に加熱する。この加熱は高温であるほど効果は高いが、高温になるほど着色がひどくなる。

【0012】次に遠心分離、遠心脱水もしくは圧搾濾過等により固体-液体分離を行う。この分離工程は上記のアルカリ性状態で行ってもよく、又はアルカリにより原

料から溶け出した蛋白質を等電点沈澱させ、固体側に蛋白質を含め回収してもよい。この場合、分離した溶液側に存在する有機物量が少なく、生ずる排水の処理問題が軽減される点で、前者のアルカリ状態で分離するよりは生産工程上都合がよい。既に公知である常温で行われる除蛋白による多糖類の精製方法とは異なり、固体側に蛋白質が残存していても殆ど問題はない。

【0013】次に上記工程で得られた固体から水溶性ヘミセルロースを抽出する。水溶性ヘミセルロースは、アルカリ性、中性、酸性のどの領域においても抽出されるが、純度よくしかも効率よく抽出するためには、この固体に含まれる蛋白質の等電点付近で行うことが好ましい。例えば、オカラを用いた場合、pH2~7、好ましくは3~6で行うことが好ましい。またこの抽出工程の抽出温度は常温以上、好ましくは80℃以上、より好ましくは100~130℃が好ましい。この加熱抽出時に抽出効率及び攪拌効率を向上させるために加水してもよい。

【0014】抽出後、水溶性画分と水不溶性画分に、遠心分離、遠心脱水もしくは圧搾濾過等により分離する。分離された水溶性画分には水溶性ヘミセルロースが含まれている。この水溶液を脱色、脱臭、脱塩し、乾燥することにより本発明の水溶性多糖類が得られる。脱色、脱臭、脱塩を行わなくても、本発明の水溶性多糖類の安定化効力に著しい差はない。

【0015】ヘミセルロース抽出後に脱メチル化を行う場合は、まずヘミセルロースを抽出する。すなわち、まず原料を攪拌できるように、原料に加水する。この加水量は、原料に含まれる水分により異なるが、一般に1~5倍量の加水が適当である。水溶性ヘミセルロースの抽出は、前記の抽出法と同様に、原料に含まれる蛋白質の等電点付近で行うことが好ましい。またこの抽出工程の抽出温度は常温以上、好ましくは80℃以上、より好ましくは100~130℃が好ましい。

【0016】抽出後、前記の方法と同様に、水溶性画分と水不溶性画分に、遠心分離、遠心脱水もしくは圧搾濾過等により分離し、水溶性ヘミセルロースを含む水溶液を得る。次に、この水溶液状態で抽出された水溶性ヘミセルロースを脱メチル化する。これは以下のようにして行う。まずアルカリを用いてpHを9~14、好ましくは11~13に調整する。pH調整後、この水溶液を常温以上、好ましくは50℃以上に加熱する。pHが高いほど、また温度が高いほど、この工程の効果は高いが、着色はひどくなる。この脱メチル化後、乾燥することにより、本発明の水溶性多糖類が得られる。

【0017】こうして得られる本発明の水溶性多糖類は、構成糖としてラムノース、アラビノース、キシロース、ガラクトース、グルコース及びウロン酸を含み、その他マンノース、フラクトースを含んでいてもよい。その組成は通常、ラムノース1~7重量%、フコース2~8重量%、アラビノース15~50重量%、キシロース2~

10重量%、ガラクトース25~60重量%、グルコース4重量%以下、及びウロン酸10~35重量%が適当である。ここでウロン酸のメチルエステルは脱メチル化されており、そのエステル化度は50%以下、望ましくは30%以下、より望ましくは20%以下である。このような組成の水溶性多糖類が目的の物性、すなわち蛋白粒子の安定化効果に好適である。

【0018】本発明の水溶性多糖類をHPLCによるゲル濾過クロマト（東ソーG5000 PWXL、溶離液：pH6.8、0.1Mリン酸緩衝液）で分画すると、分子量によりA画分、B画分及びC画分に分かれる。A画分は高分子であり、酸性下での蛋白粒子の安定化効果に優れている。B画分及びC画分は比較的低分子であり、酸性下での蛋白粒子の安定化効果はあまり有さないが、粘度を下げることに寄与しており、少量含まれていても問題はない。

【0019】本発明の水溶性多糖類は、このA画分、B画分及びC画分から構成されていることにより、低粘性でかつ優れた蛋白粒子の安定化効果を発揮する。A画分、B画分及びC画分の平均分子量は、下記の方法（B法）で測定した値が、それぞれ数十万~数百万、数万、及び約千程度である。水溶性多糖類のA画分及びB画分の糖組成は、ウロン酸、ラムノース、フコース、アラビノース、キシロース、ガラクトース、グルコースからなり、特に、A画分はウロン酸を主に含む画分である。C画分は低分子の糖及び蛋白質を主体とする低分子の画分である。

【0020】また、各画分成分の重量割合がA>B、A>Cであるほど低分子成分が少なくなり、目的とする酸性下での蛋白粒子の分散安定化効果が高く、好ましい。

【0021】本発明の水溶性多糖類全体の平均分子量は、測定方法により異なるが、下記方法（A法）で測定した値が数万~数百万、好ましくは5万~100万であり、特に含まれるウロン酸のメチルエステルが脱メチル化されていることが適当であり、そのエステル化度は50%以下、望ましくは30%以下、より望ましくは20%以下である。

【0022】糖類の割合は次の分析法により求める。

ウロン酸の測定：Blumenkrantz法

中性糖の測定：アルジトールアセテート法

また平均分子量の測定は以下の方法で行う。

A法

標準プルラン（昭和電工（株））を用い、0.1Mの硝酸ナトリウム溶液での粘度を測定する極限粘度法を用いて分子量を求める。

B法

標準プルラン（昭和電工（株））を用い、HPLCによるゲル濾過クロマト（東ソーG500 OPWLX、溶離液：pH6.8、0.1Mリン酸緩衝液）の保持時間から標準曲線を作成し、試料の保持時間から分子量を求める。

【0023】本発明の水溶性多糖類の比旋光度（25℃）

10

20

30

40

50

は、15以上、好ましくは20～70が適当である。また、本発明の水溶性多糖類は、蛋白質含量が13重量%以下、好ましくは9重量%以下が適当である。また、本発明の水溶性多糖類は、灰分含量が1～12重量%、好ましくは2～8重量%が適当である。灰分の存在により、水に対する溶解性が増加する。

#### 【0024】

#### 【実施例】

#### 水溶性多糖類の製造

##### 例1

分離大豆蛋白質製造時に生ずるオカラを原料とし、これに加水し、水酸化ナトリウムを用いてpH12にし、60℃で1時間加熱した。その後、遠心分離し(5000G、10分)、上澄とアルカリ処理したオカラに分離した。このオカラにそれと同量の水を加え、塩酸を用いてpH5に調整した。次いで加圧釜を用いて120℃、1時間加熱し、水溶性ヘミセルロースの抽出を行った。抽出後、遠心分離し(5000G、10分)、水溶性ヘミセルロースを主に含む水溶性画分を分離した。この水溶性画分をスプレードライヤーで乾燥し、水溶性多糖類(1)を得た。

#### 【0025】例2

分離大豆蛋白質製造時に生ずるオカラを原料とし、これに加水し、水酸化ナトリウムを用いてpH12にし、60℃で1時間加熱した。その後、塩酸を用いてpH5に調整した。次いで遠心分離し(5000G、10分)、上澄とアルカリ処理したオカラに分離した。このオカラには、一度水溶化した蛋白質が再び沈澱し、オカラの蛋白質のほとんどが残存していた。このオカラにそれと同量の水を加え、加圧釜を用いて120℃、1時間加熱し、水溶性ヘミセルロースの抽出を行った。抽出後、遠心分離し(5000G、10分)、水溶性ヘミセルロースを主に含む水溶性画分を分離した。この水溶性画分をスプレードライヤーで乾燥し、水溶性多糖類(2)を得た。

#### 【0026】例3

分離大豆蛋白質製造時に生ずるオカラを原料とし、これに加水し、塩酸を用いてpH5に調整した。次いで加圧釜\*

を用いて120℃、1時間加熱し、水溶性ヘミセルロースの抽出を行った。抽出後、遠心分離し(5000G、10分)、水溶性ヘミセルロースを主に含む水溶性画分を分離した。こうして得られた水溶性ヘミセルロースを含む水溶液に水酸化ナトリウムを加え、pH12に調整した。その後、90℃、30分間加熱した。加熱して生じた沈澱を取り除き、塩酸を用いて中和した(pH7)。これを乾燥し、水溶性多糖類(3)を得た。

#### 【0027】例4

10 豆腐製造時の副産物であるオカラを用い、例1と同様の方法で水溶性多糖類(4)を得た。

#### 【0028】例5

分離大豆蛋白質製造時に生ずるオカラを原料とし、これに加水し、塩酸を用いてpH5に調整した。次いで加圧釜を用いて120℃、1時間加熱し、水溶性ヘミセルロースの抽出を行った。抽出後、遠心分離し(5000G、10分)、水溶性ヘミセルロースを主に含む水溶性画分を分離した。この水溶性画分をスプレードライヤーで乾燥し、水溶性多糖類(5)を得た。

20 【0029】例6

分離大豆蛋白質製造時に生ずるオカラを原料とし、これに加水し、水酸化ナトリウムを用いてpH12にし、加熱を行わず1時間攪拌した。その後、遠心分離し(5000G、10分)、上澄とアルカリ処理したオカラに分離した。このオカラにそれと同量の水を加え、塩酸を用いてpH5に調整した。次いで加圧釜を用いて120℃、1時間加熱し、水溶性ヘミセルロースの抽出を行った。抽出後、遠心分離し(5000G、10分)、水溶性ヘミセルロースを主に含む水溶性画分を分離した。この水溶性画分をスプレードライヤーで乾燥し、水溶性多糖類(6)を得た。

30

【0030】水溶性多糖類(1)～(3)、(5)及び(6)のサンプルを10%水溶液(pH7.0)にし、水平ATRにより、(株)堀場製作所FT-300を用いて赤外スペクトルを測定した。透過率を表1に示す。

#### 【0031】

#### 【表1】

## 赤外吸収スペクトルの透過率(%)

サンプル	振動数 (cm <sup>-1</sup> )			
	1740	1594	1415	1240
水溶性多糖類 (1)	100.3	92.9	87.8	94.3
(2)	99.6	92.8	87.9	92.6
(3)	98.7	93.1	88.0	93.6
(4)	98.9	93.2	88.1	93.5
(5)	96.6	95.9	89.3	90.0
(6)	97.7	94.6	89.5	90.3

【0032】本発明の方法により得た水溶性多糖類

(1)～(3)は、アルカリ処理を施さず加熱抽出もしくは常温でのアルカリ処理後加熱抽出して得た水溶性多糖類(5)及び(6)と比較し、1240、1420、1600及び1740cm<sup>-1</sup>付近での吸収が異なっている。すなわち、アルカリ処理を行わない(5)及び常温でアルカリ処理を行った(6)では1240及び1740cm<sup>-1</sup>付近での吸収が高く、メチルエステルの存在を示しているが、本発明の方法で得た(1)～(3)ではその吸収が殆ど見られなかった。その反面、カルボキシル基の吸収と考えられる1420\*

\*及び1600cm<sup>-1</sup>付近での吸収は、(5)及び(6)に比して(1)～(3)は高かった。これらの結果は、加熱下でのアルカリ処理により、ウロン酸のメチルエステル化されているカルボキシル基が脱メチル化されたことを示唆している。

【0033】水溶性多糖類(1)、(2)及び(5)の組成及び糖組成を測定し、表2及び3に結果を示す。

【0034】

【表2】

成分	(1)	(2)	(5)
水分	4.4	3.6	5.1
粗蛋白	2.4	7.4	5.4
粗灰分	6.4	9.3	5.3
多糖類	86.8	79.7	84.2
旋光度(25℃)	+39.9	+27.3	+37.4

【0035】

【表3】

糖の種類	(1)	(2)	(5)
ウロン酸	20.1	17.7	19.4
ラムノース	4.1	4.4	2.1
フコース	3.5	3.7	3.9
アラビノース	21.6	21.9	23.1
キシロース	4.3	4.0	5.8
ガラクトース	45.2	47.1	43.4
グルコース	1.2	1.2	2.3

ウロン酸のエステル化度 14.5 18.9 63.6

【0036】この結果は、加熱下でのアルカリ処理により、ウロン酸のメチルエステル化されているカルボキシル基が脱メチル化されたことを示している。なお、エステル化度は通常のペクチンのエステル化度を測定する方法に準じた。即ち、アルカリで脱メチル化する前後の試料液を用い、滴定値より以下の計算式によって求めた。  

$$\text{エステル化度 (DE)} = V_2 / (V_1 + V_2) \times 100$$
 上式中、 $V_1$  は、塩酸を含むイソプロピルアルコールを用いて試料のウロン酸をフリーにし、さらにイソプロピルアルコールで洗浄し、塩酸を除去した試料を作成し、この試料水溶液を用いて、フェノールフタレインを指示薬として赤変した点を終点とする滴定における0.1N NaOHの滴定量(ml)である。また、 $V_2$  は、上記の滴定された試料水溶液に0.5N NaOHを加え、強アルカリ性とし、加温し、完全に脱メチル化し、次いで脱メチル化に用いたNaOH量と当量のHClを加え、 $V_1$ と同様にして滴定したときの0.1N NaOHの滴定量(ml)である。

【0037】蛋白粒子安定化に対する効果  
 水溶性多糖類(1)～(6)及び現在一般に酸性乳飲料の蛋白分散安定剤として使用されているペクチンを用いて、酸性乳飲料を調製した。そして調製7日後の酸性乳\*

\*飲料の状態及び粘度を調べ、評価した。

【0038】酸性乳飲料は以下の方法で調製した。

(i) ヨーグルトの調製

水に脱脂粉乳を加え(21%)、加熱攪拌し、95℃で殺菌後、冷却し、スターターとして市販のプレーンヨーグルトを接種し、38℃の恒温器中で醗酵させた。醗酵したヨーグルトを攪拌機を用いてカードを均質化した。その後、10～15℃に冷却した。

【0039】(ii) 安定剤溶液の調製

水溶性多糖類2%溶液を加熱攪拌し(80℃、10分間攪拌)、その後25℃に冷却した。

【0040】(iii) 酸性乳飲料の調製

水に砂糖(グラニュー糖)を加え、糖液を調製した。これに安定剤溶液を加え、次いで(i)のヨーグルトを加え、乳酸、クエン酸ナトリウム水溶液でpHを調整した。その後ホモゲナイザー(150kg/cm<sup>2</sup>)で均質化し、瓶詰め後、冷蔵庫内で一週間保存した。それぞれの配合は、安定剤溶液、ヨーグルト、砂糖、及び水をそれぞれ20、40、7、及び33%であった。結果を表4に示す。

【0041】

【表4】

安定剤	酸性乳飲料のpH	7日後の状態	7日後の粘度(cps)
(1)	4.5	安定	11
	4.2	安定	10
	4.0	安定	10
(2)	4.5	安定	12
	4.2	安定	10
	4.0	安定	11
(3)	4.5	安定	12
	4.2	安定	11
	4.0	安定	11
(4)	4.5	安定	82
	4.2	安定	11
	4.0	凝集	11
(5)	4.5	凝集	100
	4.2	凝集	75
	4.0	凝集	20
(6)	4.5	凝集	120
	4.2	凝集	80
	4.0	凝集	15
ペクチン	4.5	安定	30
	4.2	安定	26
	4.0	安定	26

【0042】これらの結果より、本発明の水溶性多糖類を用いることにより、pH4.0以上の領域で安定性が得られることがわかる。また、本発明の水溶性多糖類を用いることにより、低粘度でかなり喉越しのよいものとなつた。

\*【0043】

【発明の効果】本発明により、酸性下での蛋白粒子の安定化機能に優れた水溶性多糖類が得られ、これは酸性乳飲料等の安定剤として有効である。

\*

【手続補正書】

【提出日】平成4年12月11日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】請求項2

【補正方法】変更

【補正内容】

【請求項2】植物由来の水溶性ヘミセルロースを脱メトキシル化することの特徴とする、請求項1記載の水溶性多糖類の製造方法。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0007

【補正方法】変更

【補正内容】

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者は、比較的低粘性で、かつ酸性下で蛋白粒子を分散安定化するに優れた機能を有する多糖類を得るために鋭意研究を重ねた結果、水溶性ヘミセルロースを脱メトキシ化することにより得られる水溶性多糖類が、その目的に適合しうることを見だし、この知見に基づいて本発明をなすに至った。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0008

【補正方法】変更

【補正内容】

【0008】すなわち、本発明は、構成糖がラムノース、フコース、アラビノース、キシロース、ガラクトース、グルコース及びウロン酸を含み、かつウロン酸のエステル化度が50%以下である水溶性多糖類、及び植物由来の水溶性ヘミセルロースを脱メトキシ化することを特徴とするその製造方法である。

【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0010

【補正方法】変更

【補正内容】

【0010】本発明の水溶性多糖類の製造方法を以下に示す。この方法において重要な点は、水溶性ヘミセルロースの構成糖であるウロン酸のメトキシ化されたカルボキシ基を脱メトキシ化することである。脱メトキシ化法として、酸、アルカリ、もしくは酵素を使用してもよいが、簡便性やコストの点から酸もしくはアルカリを用いることが好ましい。効率の点でアルカリを用いることが最も好ましい。この脱メトキシ化は水溶性ヘミセルロースの抽出前後又は抽出中に行ってよい。

【手続補正5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0011

【補正方法】変更

【補正内容】

【0011】脱メトキシ化を水溶性ヘミセルロースの抽出前に行う場合、まず原料を脱メトキシ化する。すなわち、まず原料を攪拌できるように、原料に加水する。この加水量は、原料に含まれる水分により異なるが、一般に1～8倍量の加水が適当である。この懸濁液のpHをアルカリにより9～14、好ましくは11～13に調整する。使用するアルカリは、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化カルシウム、及びアンモニア水等を含む。低いpHよりは高いpHでこの処理を行った方が安定効果は高いが、pHが高いほど着色がひどくなる。

る。pH調整後、この懸濁液を常温以上、好ましくは50℃以上に加熱する。この加熱は高温であるほど効果は高いが、高温になるほど着色がひどくなる。

【手続補正6】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0013

【補正方法】変更

【補正内容】

【0013】次に上記工程で得られた固体から水溶性ヘミセルロースを抽出する。水溶性ヘミセルロースは、アルカリ性、中性、酸性のどの領域においても抽出されるが、純度よくしかも効率よく抽出するためには、この固体に含まれる蛋白質の等電点付近で行うことが好ましい。例えば、オカラを用いた場合、pH2～7、好ましくは3～6、より好ましくは4～5.5で行うことが好ましい。またこの抽出工程の抽出温度は常温以上、好ましくは80℃以上、より好ましくは100～130℃が好ましい。この加熱抽出時に抽出効率及び攪拌効率を向上させるために加水してもよい。

【手続補正7】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0015

【補正方法】変更

【補正内容】

【0015】ヘミセルロース抽出後に脱メトキシ化を行う場合は、まずヘミセルロースを抽出する。すなわち、まず原料を攪拌できるように、原料に加水する。この加水量は、原料に含まれる水分により異なるが、一般に1～5倍量の加水が適当である。水溶性ヘミセルロースの抽出は、前記の抽出法と同様に、原料に含まれる蛋白質の等電点付近で行うことが好ましい。またこの抽出工程の抽出温度は常温以上、好ましくは80℃以上、より好ましくは100～130℃が好ましい。

【手続補正8】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0016

【補正方法】変更

【補正内容】

【0016】抽出後、前記の方法と同様に、水溶性画分と水不溶性画分に、遠心分離、遠心脱水もしくは圧搾濾過等により分離し、水溶性ヘミセルロースを含む水溶液を得る。次に、この水溶液状態で抽出された水溶性ヘミセルロースを脱メトキシ化する。これは以下のようにして行う。まずアルカリを用いてpHを9～14、好ましくは11～13に調整する。pH調整後、この水溶液を常温以上、好ましくは40℃以上に加熱する。pHが高いほど、また温度が高いほど、この工程の効果は高いが、着色はひどくなる。この脱メトキシ化後、乾燥することにより、本発明の水溶性多糖類が得られる。

【手続補正9】



【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0017

【補正方法】変更

【補正内容】

【0017】こうして得られる本発明の水溶性多糖類は、構成糖としてラムノース、アラビノース、キシロース、ガラクトース、グルコース及びウロン酸を含み、その他マンノース、フラクトースを含んでいてもよい。その組成は通常、ラムノース1〜7重量%、フコース2〜8重量%、アラビノース15〜50重量%、キシロース2〜10重量%、ガラクトース25〜60重量%、グルコース4重量%以下、及びウロン酸10〜35重量%が適当である。ここでウロン酸のメチルエステルは脱メトキシ化されており、そのエステル化度は50%以下、望ましくは30%以下、より望ましくは20%以下である。このような組成の水溶性多糖類が目的の物性、すなわち蛋白粒子の安定化効果に好適である。

【手続補正10】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0021

【補正方法】変更

【補正内容】

【0021】本発明の水溶性多糖類全体の平均分子量は、測定方法により異なるが、下記方法（A法）で測定した値が数万〜数百万、好ましくは5万〜100万であり、特に含まれるウロン酸のメチルエステルが脱メトキシ化されていることが適当であり、そのエステル化度は50%以下、望ましくは30%以下、より望ましくは20%以下である。

【手続補正11】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0032

【補正方法】変更

【補正内容】

【0032】本発明の方法により得た水溶性多糖類（1）〜（3）は、アルカリ処理を施さず加熱抽出もしくは常温でのアルカリ処理後加熱抽出して得た水溶性多糖類（5）及び（6）と比較し、1240、1420、1600及び1740 $\text{cm}^{-1}$ 付近での吸収が異なっている。すなわち、アルカリ処理を行わない（5）及び常温でアルカリ処理を行

った（6）では1240及び1740 $\text{cm}^{-1}$ 付近での吸収が高く、メチルエステルの存在を示しているが、本発明の方法で得た（1）〜（3）ではその吸収が殆ど見られなかった。その反面、カルボキシル基の吸収と考えられる1420及び1600 $\text{cm}^{-1}$ 付近での吸収は、（5）及び（6）に比して（1）〜（3）は高かった。これらの結果は、加熱下でのアルカリ処理により、ウロン酸のメチルエステル化されているカルボキシル基が脱メトキシ化されたことを示唆している。

【手続補正12】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0036

【補正方法】変更

【補正内容】

【0036】この結果は、加熱下でのアルカリ処理により、ウロン酸のメチルエステル化されているカルボキシル基が脱メトキシ化されたことを示している。なお、エステル化度は通常のペクチンのエステル化度を測定する方法に準じた。即ち、アルカリで脱メトキシ化する前後の試料液を用い、滴定値より以下の計算式によって求めた。

エステル化度（DE）＝ $V_2 / (V_1 + V_2) \times 100$   
上式中、 $V_1$  は、塩酸を含むイソプロピルアルコールを用いて試料のウロン酸をフリーにし、さらにイソプロピルアルコールで洗浄し、塩酸を除去した試料を作成し、この試料水溶液を用いて、フェノールフタレインを指示薬として赤変した点を終点とする滴定における0.1N NaOHの滴定量(ml)である。また、 $V_2$  は、上記の滴定された試料水溶液に0.5N NaOHを加え、強アルカリ性とし、加温し、完全に脱メトキシ化し、次いで脱メトキシ化に用いたNaOH量と当量のHClを加え、 $V_1$ と同様にし、滴定したときの0.1N NaOHの滴定量(ml)である。

【手続補正13】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0041

【補正方法】変更

【補正内容】

【0041】

【表4】

安定剤	酸性乳飲料のpH	7日後の状態	7日後の粘度(cps)
(1)	4.5	安定	11
	4.2	安定	10
	4.0	安定	10
(2)	4.5	安定	12
	4.2	安定	10
	4.0	安定	11
(3)	4.5	安定	12
	4.2	安定	11
	4.0	安定	11
(4)	4.5	凝集	82
	4.2	安定	11
	4.0	安定	11
(5)	4.5	凝集	100
	4.2	凝集	75
	4.0	凝集	20
(6)	4.5	凝集	120
	4.2	凝集	80
	4.0	凝集	15
ペクチン	4.5	安定	30
	4.2	安定	26
	4.0	安定	26

フロントページの続き

(72) 発明者 佐藤 陽子  
茨城県筑波郡谷和原村絹の台5-7-1

(72) 発明者 久川 正教  
大阪府泉南郡熊取町久保976  
(72) 発明者 寺西 進  
大阪府泉南郡熊取町自由ヶ丘2-22-13